

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-335700

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

H 0 1 L 33/00

// H 0 1 L 21/205

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

21/205

C

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-146263

(22) 出願日 平成9年(1997)6月4日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 菅 原 秀 人

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 石 川 正 行

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内

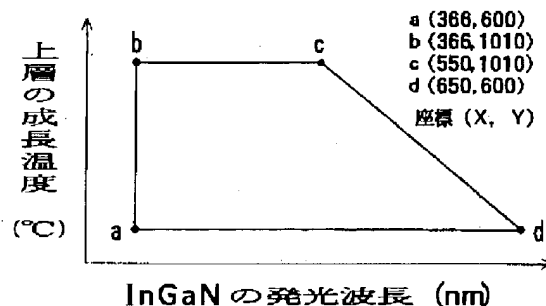
(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 所定のインジウム組成を有する窒化ガリウム・インジウムについて、その結晶品質を低下させずにヘテロ構造を形成することのできる半導体発光素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 基板上に窒化インジウム・ガリウムの層を含む複数の半導体層を積層させる際に、その窒化インジウム・ガリウム層よりも上の層の材料系を特定のものに限定し、あるいはその成長温度を所定の範囲に限定することにより、窒化インジウム・ガリウム層の熱的劣化や、界面の劣化を抑制して高品質な窒化ガリウム系半導体発光素子を成長することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、インジウムを含有する第1の窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の層と、その上に積層される第2の層と、を含む窒化ガリウム系半導体発光素子の製造方法であって、

前記第1の層のバンド間遷移に基づく発光波長をナノメートルの単位でx軸に、前記第2の層の成長温度を℃の単位でy軸に、それぞれプロットしたグラフ図において、x-y座標が、それぞれ(366、600)、(366、1010)、(550、1010)、(650、600)、および(366、600)で表される各点をこの順序で結んで得られる領域の境界線上または内部に属する条件で前記第2の層を堆積する工程を有することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

【請求項2】前記堆積は、有機金属化学気相成長法により行い、

前記第2の層は、前記第1の層よりもインジウムの組成が低い第2の窒化ガリウム系半導体からなり、

前記第2の層を堆積した後に、前記グラフ図における前記領域の外部に属する条件で、前記第1の層よりもインジウムの組成が低い第3の窒化ガリウム系半導体からなる第3の層を堆積することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】前記第1の窒化ガリウム系半導体は、窒化ガリウム・インジウムであり、

前記第2の窒化ガリウム系半導体は、窒化ガリウム・アルミニウムであり、

前記第3の窒化ガリウム系半導体は、窒化ガリウムであることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】前記第1の層および前記第2の層の膜厚は、それぞれ格子不整合に起因する結晶欠陥が発生しない臨界膜厚以下であり、格子不整合による歪みエネルギーを作用させることによって前記第1の窒化ガリウム系半導体として、ミシビリティ・ギャップの範囲内の組成を有する前記窒化ガリウム・インジウムを堆積することを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】基板と、前記基板上に堆積された窒化ガリウム系半導体の積層構造体とを備えた窒化ガリウム系半導体発光素子であって、

前記積層構造体は、少なくとも、

窒化ガリウム・インジウムからなる第1の層と、

前記第1の層の上に堆積された、窒化ガリウム・アルミニウムからなる第2の層と、

前記第2の層の上に堆積された窒化ガリウムからなる第3の層とを有し、

前記第1の層および前記第2の層の膜厚は、それぞれ格子不整合に起因する結晶欠陥が発生しない臨界膜厚以下であり、

さらに、前記第1の層を構成する前記窒化ガリウム・インジウムは、ミシビリティ・ギャップの範囲内の組成を

有することを特徴とする半導体発光素子。

【請求項6】基板と、前記基板上に堆積された窒化ガリウム系半導体の積層構造体とを備えた半導体発光素子であって、

前記積層構造体は、少なくとも、

窒化ガリウム・インジウムからなる活性層と、

前記活性層の上に堆積された、窒化ガリウム・インジウムからなるクラッド層とを有し、

前記活性層のインジウムの組成は、前記クラッド層のインジウムの組成よりも高いことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項7】前記クラッド層はアクセプタ不純物を含有していることを特徴とする請求項6記載の半導体発光素子。

【請求項8】前記クラッド層は、組成が互いに異なる2以上の層からなることを特徴とする請求項6または7に記載の半導体発光素子。

【請求項9】基板上に、少なくとも、窒化ガリウム・インジウムからなる活性層を堆積し、

前記活性層の上に、前記活性層よりも低いインジウムの組成を有する窒化ガリウム・インジウムからなるクラッド層を堆積する、半導体発光素子の製造方法であって、前記クラッド層の堆積温度は、前記活性層の堆積温度よりも高いことを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

【請求項10】前記活性層の堆積速度は、前記クラッド層の堆積速度よりも速いことを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項11】前記堆積は、有機金属化学気相成長法により行うことを特徴とする請求項9または10に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体発光素子およびその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、基板上に窒化インジウム・ガリウムの層を含む複数の半導体層を積層させる際に、その窒化インジウム・ガリウム層よりも上の層の材料系を特定のものに限定し、あるいはその成長温度を所定の範囲に限定することにより、窒化インジウム・ガリウム層の熱的劣化や、界面の劣化を抑制して高品質な窒化ガリウム系半導体発光素子を成長することができる半導体発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化ガリウム系半導体は、その光学遷移が直接遷移型であるために、高効率で発光再結合を生じさせることが可能である。また、その遷移エネルギーの範囲は、2～6.2エレクトロンボルトと広い。したがって、各種の短波長半導体レーザあるいは高輝度可視LEDなどの高効率発光素子の材料として、その開発が進められている。

【0003】なお、本明細書において「窒化ガリウム系半導体」とは、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $x+y \leq 1$ ) なる化学式において組成比 $x$ 及び $y$ をそれぞれの範囲内で変化させたすべての組成の半導体を含むものとする。例えば、 $\text{InGaN}$  ( $x=0.4$ ,  $y=0$ ) も「窒化ガリウム系半導体」に含まれるものとする。

【0004】窒化ガリウム系半導体は、2元半導体である窒化ガリウム、窒化アルミニウム、及び窒化インジウムの組み合わせとして表現することができる。これらのうちで、窒化ガリウム ( $\text{GaN}$ ) に関する開発が従来から盛んに行われている。窒化ガリウムは、融点が $1700^\circ\text{C}$ 以上と高く、また、成長温度における窒素の平衡蒸気圧が極めて高いことからバルク単結晶の成長が困難であり、その結晶成長法としては、ハイドライド気相成長法 (HCVD) 法や有機金属化学気相成長 (MOCVD) 法が主に用いられている。これらの成長方法のうちで、特にMOCVD法による結晶成長技術の開発が盛んに進められ、窒化ガリウムにインジウムを混合した窒化ガリウム・インジウム ( $\text{GaInN}$ )、あるいはアルミニウムを混合した窒化ガリウム・アルミニウム ( $\text{GaAlN}$ ) などの3元混晶が成長されている。

【0005】これらの材料のヘテロ接合を用いれば、発光効率を向上させることが可能となり、さらには注入キャリアの閉じこめや光の閉じこめのために効果的なダブルヘテロ構造を形成することによって高輝度LEDや短波長半導体レーザを実現することができる。

【0006】特に、3元混晶である窒化ガリウム・インジウムは、インジウムの組成を変化させることにより、そのバンドギャップ・エネルギーを窒化ガリウムの3.4 eVから、窒化インジウム ( $\text{InN}$ ) の2.0 eVまで変化させることができ、広範囲の可視波長帯にわたって発光素子の活性層として用いることができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】窒化ガリウム・インジウムは、窒化ガリウムと窒化インジウムの組み合わせで構成することができる。しかし、窒化ガリウムがその結晶品質を高めるために $1000^\circ\text{C}$ 以上の成長温度を必要とするのに対して、窒化インジウムでは、インジウムの蒸気圧が高いために、窒化ガリウムよりも成長温度を下げる必要がある。このような成長温度の詳細を開示した参考文献としては、例えば、Appl. Phys. Lett., 59, (1991) pp. 2251を挙げることができる。同文献にも開示されているように、インジウムの組成が比較的高い窒化ガリウム・インジウムの結晶成長に際しては、成長温度を窒化ガリウムよりも低くすることが必要とされる。

【0008】一方、窒化ガリウム・アルミニウムの成長温度に関しては、例えば、参考文献として、Appl.

Phys. Lett., 64, (1994) pp. 1535を挙げることができる。同文献にも開示されているように、窒化ガリウム・アルミニウムの場合には、窒化ガリウムと同程度の高い成長温度にて結晶成長させることが望ましい。

【0009】このように、半導体毎に最適な成長温度が異なるために、例えば、窒化ガリウムあるいは窒化ガリウム・アルミニウムからなるクラッド層の間に窒化ガリウム・インジウムからなる活性層を挟み込んだダブルヘテロ構造を成長させるためには、その界面で成長温度を変える必要がある。

【0010】しかし、このような方法により成長した場合には、窒化ガリウム・インジウム活性層の成長後に温度を上げた際に、成長済みの窒化ガリウム・インジウム層の表面から蒸気圧の高いインジウムの蒸発が生ずる。その結果として、窒化ガリウム・インジウム層の結晶品質が劣化するとともに、クラッド層との界面も劣化し、素子特性も劣化するという問題があった。

【0011】一方、このようなインジウムの蒸発を防止する方法として、インジウムの組成を減らすことも考えられる。しかし、インジウムの組成はバンドギャップなどの基本的な性質を決定する要素であり、その値を変化させると、発光波長などの基本的な特性が変化してしまうという問題があった。

【0012】本発明は、かかる点に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明は、所定のインジウム組成を有する窒化ガリウム・インジウムについて、その結晶品質を低下させずにヘテロ構造を形成することのできる半導体発光素子およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明による半導体発光素子の製造方法は、基板上に、インジウムを含有する第1の窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の層と、その上に積層される第2の層と、を含む窒化ガリウム系半導体発光素子の製造方法であって、前記第1の層のバンド間遷移に基づく発光波長をナノメートル単位で $x$ 軸に、前記第2の層の成長温度を $^\circ\text{C}$ の単位で $y$ 軸に、それぞれプロットしたグラフ図において、 $xy$ 座標が、それぞれ(366, 600)、(366, 1010)、(550, 1010)、(650, 600)、および(366, 600)で表される各点をこの順序で結んで得られる領域の内部に属する条件で前記第2の層を堆積する工程を有することを特徴とするものとして構成される。このようにすることにより、第1の層が熱的に劣化することがなく、高性能の発光素子を製造することができる。

【0014】また、この堆積方法としては、MOCVD法により行い、第1の層のキャップ層としてインジウムの組成が低い窒化ガリウム系半導体を選択し、このキャ

ップ層を堆積することにより、それよりも上の層は、前記グラフ図における前記領域の外部に属する条件で堆積しても、第1の層の熱的な劣化が生ずることがない。また、この第1の層は、窒化ガリウム・インジウムであり、キャップ層は、窒化ガリウム・アルミニウムであり、その上の層も、窒化ガリウムとすることができる。

【0015】また、前記第1の層および前記第2の層の膜厚は、それぞれ格子不整合に起因する結晶欠陥が発生しない臨界膜厚以下であり、格子不整合による歪みエネルギーを作用させることによって前記第1の窒化ガリウム系半導体として、ミシビリティ・ギャップの範囲内の組成を有する前記窒化ガリウム・インジウムを堆積することができる。

【0016】一方、本発明による半導体発光素子は、基板と、前記基板上に堆積された窒化ガリウム系半導体の積層構造体とを備えた窒化ガリウム系半導体発光素子であって、前記積層構造体は、少なくとも、窒化ガリウム・インジウムからなる第1の層と、前記第1の層の上に堆積された、窒化ガリウム・アルミニウムからなる第2の層と、前記第2の層の上に堆積された窒化ガリウムからなる第3の層とを有し、前記第1の層および前記第2の層の膜厚は、それぞれ格子不整合に起因する結晶欠陥が発生しない臨界膜厚以下であり、さらに、前記第1の層を構成する前記窒化ガリウム・インジウムは、ミシビリティ・ギャップの範囲内の組成を有することを特徴とするものとして構成される。

【0017】さらに、基板と、前記基板上に堆積された窒化ガリウム系半導体の積層構造体とを備えた半導体発光素子であって、前記積層構造体は、少なくとも、窒化ガリウム・インジウムからなる活性層と、前記活性層の上に堆積された、窒化ガリウム・インジウムからなるクラッド層とを有し、前記活性層のインジウムの組成は、前記クラッド層のインジウムの組成よりも高いことを特徴とするものとして構成することにより、活性層の熱劣化が抑制され、電極のコンタクト抵抗を低減することができる。

【0018】また、前記クラッド層にアクセプタ不純物を含有させても、不活性化が生じにくくなる。

【0019】さらに、前記クラッド層は、組成が互いに異なる2以上の層から構成させることにより、発光効率や電極のコンタクト特性を向上させることもできる。

【0020】また、この発光素子の成長に際して、活性層の上のクラッド層の堆積温度を、前記活性層の堆積温度よりも高く設定することにより、高品質の結晶を成長することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照しつつ、本発明の実施の形態について説明する。図1は、本発明の第1の実施の形態に係わる窒化ガリウム系半導体発光素子の積層構造の概略断面図である。同図では、図示しない基

板上に形成された積層構造の一部が示されている。すなわち、窒化ガリウム100の上に窒化ガリウム・インジウム101と窒化ガリウム102とがこの順序で堆積されている。ここで、図1においては窒化ガリウム・インジウム101の下地は、窒化ガリウム100としているが、その他の窒化ガリウム系半導体であっても良い。

【0022】図1に示した積層構造は、例えばMOCVD法により成長を行い、その原料ガスとしては、ガリウム源として例えばトリメチル・ガリウムやトリエチル・ガリウム、インジウム源としてトリメチル・インジウムやトリエチル・インジウム、窒素源としてアンモニアやヒドラジンなどを用いることができる。これらの原料ガスをキャリアガスと共に加熱された基板上に供給し、ガスを熱分解させて基板上に所定の半導体結晶を成長させる。

【0023】図1に示した積層構造の成長に際しては、窒化ガリウム層100の成長後に、ガリウム源とインジウム源とをキャリアガスと共に供給して窒化ガリウム・インジウム101の成長を行い、さらに、ガリウム源と窒素源をキャリアガスと共に供給して窒化ガリウム層102の成長を行った。

【0024】本発明者は、図1に示した積層構造を種々の成長温度で成長し、得られたウェーハをそれぞれ評価した。図2は、この成長に際して用いた成長温度プロファイルの一例を表す図である。すなわち、各層の成長温度は、それぞれ窒化ガリウム層100は1100℃、窒化ガリウム・インジウム層101は800℃、窒化ガリウム層102は1010℃とした。このように成長温度の異なる結晶成長工程においては、窒化ガリウム・インジウム層101の成長後にキャリアガスと窒素源とを供給し続けながら温度を800℃から1010℃まで昇温し、続けてガリウム源を供給して窒化ガリウム層102の成長を行った。

【0025】窒化ガリウム・インジウム層101、すなわち $Ga_{1-x}In_xN$ の発光波長は、そのインジウム組成 $x$ に依存する。そして、インジウム組成 $x$ を決定する成長条件としては、インジウム源とガリウム源の供給比、成長温度、成長速度、キャリアガスの種類などが挙げられる。

【0026】本発明者の実験の結果、図2に示した温度プロファイルで成長した窒化ガリウム・インジウム層101のインジウム組成 $x$ は0.25であり、その室温での発光波長は440ナノメートルであった。また、比較のために成長した単層の窒化ガリウム・インジウム層の諸特性と比較した結果、本発明による窒化ガリウム・インジウム層101は、X線回折によるロッキング・カーブや、フォトルミネッセンス(PL)評価による発光スペクトル、発光強度、発光波長ともに、遜色ない特性が得られた。すなわち、図2に示した温度プロファイルによれば、窒化ガリウム・インジウム層101の上に窒化ガ

リウム層102を積層しても窒化ガリウム・インジウム層101の諸特性は劣化しないことが分かった。

【0027】これに対して、上層の窒化ガリウム層102の成長温度を1020℃とし、その他の条件を同様にして成長させた場合には、成長後のウェーハの表面が薄灰色に着色した。これは、窒化ガリウム・インジウム層101を成長後に上層の窒化ガリウム層102の成長温度である1020℃に昇温した時に、窒化ガリウム・インジウム層101が熱分解したことに起因すると考えられる。このように熱分解した窒化ガリウム・インジウム層101をPL評価したところ、前述したように、上層を1010℃で成長させた場合と比べて、発光強度が約1/10に低下していることが分かった。

【0028】一方、上層の窒化ガリウム層102の成長温度を1030℃として積層した場合には、成長後のウェーハが黒色化してしまい、窒化ガリウム・インジウム層101の劣化が顕著で、PL評価においても発光が得られなかった。また、上層の窒化ガリウム層102の成長温度を窒化ガリウム・インジウム層101の成長温度と同一にして成長させた場合には、窒化ガリウム・インジウム層101の特性は良好であったが、上層の窒化ガリウム層102がフロスト状の表面モフォロジを示した。これは、窒化ガリウムの最適成長温度を大きく下回る温度で成長させたためであると考えられる。

【0029】本発明者は、さらに種々の条件で積層構造の成長実験を行った結果、図1に示した窒化ガリウム・インジウム層101の特性を劣化させずに上層を積層成長するためには、上層の成長温度を一定の範囲に限定することが必要であることが分かった。図3は、このような成長条件の最適範囲を表す関係図である。ここで、同図の横軸は窒化ガリウム・インジウム層101の発光波長、縦軸はその上層102の結晶層の成長温度を表す。また、ここで、横軸の発光波長は、バンド間遷移に基づく波長であり、インジウムの組成によって変化する。従って、同図の横軸をインジウムの組成に置き換えて表現することもできる。

【0030】同図において、座標点a、b、c、およびdで区切られた領域の内部が、成長条件の最適範囲を表す。すなわち、上層をこの範囲内で成長させれば、窒化ガリウム・インジウム層の特性を維持することができる。ここで、座標点aの座標は(366、600)、すなわち、窒化ガリウム・インジウム層101の発光波長が366ナノメートルで、上層102の成長温度が600℃である条件を表す。他の座標点についても同様に、b(366、1010)、c(550、1010)、およびd(650、600)と表すことができる。

【0031】同図から明らかなように、成長条件の最適範囲は、窒化ガリウム・インジウム層101の発光波長、すなわちインジウムの組成に依存している。すなわち、発光波長が366～550ナノメートルの範囲では、

上層の成長温度は600～1010℃の間に設定する必要がある。また、発光波長が550～600ナノメートルの範囲では、発光波長が長くなるに従って上層の成長温度の上限が順次低下する。これは、発光波長が長くなるとインジウムの組成は高くなり、窒化ガリウム・インジウム層101の熱分解が生じやすくなるからであると考えられる。

【0032】また、同図において、最適成長温度範囲の下限を600℃としたのは、一般的な結晶成長法における成長温度の下限は、概ね600℃であることに依る。従って、特殊な結晶成長法により、600℃以下でも良質の結晶が得られる場合には、図3に示した最適温度範囲の下限は、600℃以下とすることができる。

【0033】一方、窒化ガリウム・インジウム層101の上層が、窒化ガリウムあるいは窒化ガリウム・アルミニウムなどのように、より高温での成長を必要とする層の場合には、図3に示した最適範囲内で、温度の高い条件を選択することが望ましい。例えば、窒化ガリウム・インジウム層101の発光波長が366～550ナノメートルの範囲にある場合には、上層の成長温度を最高で1010℃まで上げることができる。MOCVD法による場合は、上層の窒化ガリウム層を1010℃で成長させることにより、窒化ガリウム・インジウム層を劣化させずに、品質の高い上層の窒化ガリウム層を得ることができる。

【0034】次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。図4は、本発明の第2の実施の形態に係わる窒化ガリウム系半導体の積層構造の概略断面図である。すなわち、本実施形態においても、図示しない基板上に積層構造が形成され、その積層構造の一部として、窒化ガリウム・インジウム層401と、その上層としての窒化ガリウム層402、403が積層されている。この構造に関して、前述した第1の実施形態と異なる点は、上層402および403の成長において成長条件を順次変化させることにより、窒化ガリウム・インジウム層401の劣化を防ぐと共に、上層の結晶品質も維持する点である。

【0035】図5は、図4に示した構造を成長する際の成長温度のプロファイルの一例を表す図である。すなわち、窒化ガリウム層400を1100℃で成長した後、窒化ガリウム・インジウム層401を800℃で成長し、そのままの温度で比較的膜厚の薄い窒化ガリウム層402を成長した後、温度を1050℃まで上昇して窒化ガリウム層403を成長する。

【0036】このように、窒化ガリウム・インジウム層401の表面を温度を変化させずに窒化ガリウム層402でキャップすることにより、窒化ガリウム・インジウム層401を劣化させることなく、成長温度を昇温して高品質の窒化ガリウム層403を積層することができる。図5に示した条件に基づいて本発明者が成長した結

果、得られた窒化ガリウム・インジウム層401のPL発光強度は、比較用に成長した単層の窒化ガリウム・インジウム層の発光強度に遜色なく、良質の結晶が得られることが分かった。

【0037】図5に例示したプロファイルでは、窒化ガリウム層402の成長温度を窒化ガリウム・インジウム層401の成長温度と同一としたが、第1の実施形態として前述したように、図3に示した範囲内であれば同様に良好な結果を得ることができる。むしろ、キャップ層が窒化ガリウムなどの場合は、キャップ層の結晶の品質を高めるために、図3の範囲内でなるべく高い成長温度を選択することが望ましい。

【0038】また、キャップ層としての役割を果たす上層402の膜厚は、薄すぎると窒化ガリウム・インジウム層401を十分に保護することができず、一方、厚すぎるとキャップ層自体の結晶性が十分に高くない場合に種々の弊害を生ずる。本発明者の実験によれば、キャップ層として窒化ガリウムを用いる場合には、その膜厚は、約1ナノメートル以上で、約100ナノメートル以下とすることが望ましいことが分かった。

【0039】次に、本発明の第3の実施の形態について説明する。図6は、本発明の第3の実施の形態に係わる窒化ガリウム系半導体の積層構造を表す概略断面図である。すなわち、本実施形態においても、図示しない基板上に積層構造が形成され、その積層構造の一部として、窒化ガリウム・インジウム層601と、その上層としての窒化ガリウム・アルミニウム層402、窒化ガリウム層403がこの順序で積層されている。この構造に関して、前述した第2の実施形態と異なる点は、窒化ガリウム・インジウム層601のキャップ層として、アルミニウムを含む窒化ガリウム系半導体層602を用いた点である。

【0040】図7は、図6に示した構造を成長する際の成長温度のプロファイルの一例を表す図である。すなわち、窒化ガリウム層600を1100℃で成長した後、窒化ガリウム・インジウム層601を800℃で成長し、そのままの温度で比較的膜厚の薄い窒化ガリウム・アルミニウム層602を成長した後に、温度を1100℃まで上昇して窒化ガリウム層603を成長する。

【0041】本実施形態の優れる点は、キャップ層602として用いている窒化ガリウム・アルミニウムが、窒化ガリウムと比較して熱分解しにくく、熱的な安定性に優れている点である。この理由は、アルミニウムの結合エネルギーがガリウムよりも大きいからであると考えられる。従って、その上層の窒化ガリウム層603の成長温度をさらに上昇させることが可能となり、結晶性や表面モフォロジが良好な積層構造を安定して形成することができる。

【0042】また、キャップ層602として用いている窒化ガリウム・アルミニウムは、格子定数が窒化ガリウ

ム・インジウム層601と異なるために、表面層にミスフィット歪みを発生させ、窒化ガリウム・インジウム層601の熱分解を抑止させる効果も有する。

【0043】本発明実施形態においては、格子不整合に起因するクラックの発生などを防ぐために、窒化ガリウム・アルミニウム層602のアルミニウム組成と膜厚とを選択することが望ましい。本発明者の実験によれば、窒化ガリウム・アルミニウム層602のアルミニウム組成を10%、膜厚を100ナノメートルとして成長し、窒化ガリウム・インジウム層601の発光特性を調べた結果、単層で成長した結晶と比較して遜色のない特性が得られた。なお、図7に例示した温度プロファイルでは、窒化ガリウム・アルミニウム層602の成長温度は、窒化ガリウム・インジウム層601の成長温度と同じ800℃である。しかし、第1の実施形態に関して前述したように、窒化ガリウム・アルミニウム層602の成長温度は、図3に示した範囲内であればさらに高い温度を選択して良好な結果を得ることができる。

【0044】次に、本発明の第4の実施の形態について説明する。図8は、本発明の第4の実施の形態に係わる窒化ガリウム系半導体の積層構造を表す概略断面図である。すなわち、本実施形態においても、図示しない基板上に積層構造が形成され、その積層構造の一部として、窒化ガリウム・インジウム層801と、その上層としての窒化ガリウム・アルミニウム層802、窒化ガリウム層803がこの順序で積層されている。

【0045】この構造に関して、前述した第3の実施形態と異なる点は、窒化ガリウム・インジウム層801とキャップ層である窒化ガリウム・アルミニウム層802の混晶組成と膜厚とを調節することにより、窒化ガリウム・インジウム層801の発光特性をさらに向上させる点にある。一般に、窒化ガリウム層800の上に成長された窒化ガリウム・インジウム層801と窒化ガリウム・アルミニウム層802は、その混晶組成、すなわちインジウム組成あるいはアルミニウム組成を高くすると、窒化ガリウム層800との格子不整合が顕著となり、それに伴う結晶欠陥が発生する。従って、これらの層の膜厚は、このような欠陥が発生しない、いわゆる臨界膜厚以下とすることが望ましい。特に、窒化ガリウム・インジウム層801については、発光層として作用する場合が多いので、その条件の設定は重要である。

【0046】図9は、図8に示した積層構造を成長する際の温度プロファイルの一例を表す図である。すなわち、窒化ガリウム層800を1100℃で成長した後、温度を780℃まで下げて窒化ガリウム・インジウム層801と窒化ガリウム・アルミニウム層802を成長し、しかる後に温度を1100℃まで上げて窒化ガリウム層803を成長する。ここで、窒化ガリウム・インジウム $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 層801のインジウム組成 $x$ は0.4とし、膜厚は20ナノメートルとした。また、窒化

10

20

30

40

50

ガリウム・アルミニウムGa<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>N層802のアルミニウム組成yは0.1とし、その膜厚は100ナノメートルとした。

【0047】このようにして形成した積層構造について、透過電子顕微鏡により断面観察を行ったところ、窒化ガリウム・インジウム層801と窒化ガリウム・アルミニウム層802のいずれの界面においても格子不整合に起因する欠陥は観察されなかった。すなわち、各層の膜厚は、欠陥が生ずる臨界膜厚以下であることが分かった。また、室温でのPL発光波長は、525ナノメートルであった。

【0048】窒化ガリウム・インジウム系においては、そのインジウムの組成に対して均一な混晶結晶が得られない非混合組成領域、すなわちミシビリティ・ギャップが存在する。しかし、本実施形態により得られた発光波長に基づいて、量子レベルや格子歪みなどを考慮してインジウム組成xを見積もった結果、そのミシビリティ・ギャップに該当する0.4以上の値であることが分かった。すなわち、本実施形態においては、ミシビリティ・ギャップの領域内の組成の混晶が得られており、ミシビリティ・ギャップの範囲が縮小されていることが分かった。この理由は、臨界膜厚以下で積層構造を成長させた結果として、結晶中に格子不整合に起因する歪みがかかり、この歪みエネルギーが結晶中の原子の結合エネルギーを変化させて、ミシビリティ・ギャップの範囲を縮小させたためと考えられる。

【0049】このように、本発明によれば、従来は不可能であったミシビリティ・ギャップの範囲内の組成を有\*

クラッド/コンタクト層902 : 4000ナノメートル、1050℃

活性層903 : 100ナノメートル、800℃

クラッド/コンタクト層904 : 500ナノメートル、1000℃

ここで、各層の材料は、層902がn型の窒化ガリウム、層903がアンドープの窒化ガリウム・インジウム、層904がp型の窒化ガリウム・インジウムである。また、電流注入用の電極905、906は、それぞれ層904、902の上に接触して形成されている。

【0054】図10に示した構造が従来と異なる点は、窒化ガリウム・インジウム活性層903の上にp型窒化ガリウム・インジウム層904を積層した点である。従来は、窒化ガリウム・インジウム活性層903の上には、窒化ガリウム層または、窒化ガリウム・アルミニウム層がクラッド層として積層されていた。しかし、このような従来の構造では、活性層とクラッド層との成長温度が異なることに加え、成長原料を基板に供給するキャリアガスが異なるために、界面でガスを切り替える必要があった。

【0055】このようにキャリアガスが異なる理由は、例えば、参考文献Jpn. J. Appl. Phys. 31, (1992) L1457に開示されている。すなわち、窒化ガリウム・インジウムの成長に際しては、結晶※50

\*する混晶を成長することが可能となり、窒化ガリウム系半導体の応用範囲を飛躍的に拡大させることができる。

【0050】なお、図9に例示した温度プロファイルでは、窒化ガリウム・アルミニウム層802の成長温度は、窒化ガリウム・インジウム層801の成長温度と同じ780℃である。しかし、第1の実施形態に関して前述したように、窒化ガリウム・アルミニウム層802の成長温度は、図3に示した範囲内であればさらに高い温度を選択して良好な結果を得ることができる。

10 【0051】また、本発明は上述した例に限定されるものではない。例えば、窒化ガリウム・インジウム層の上に積層する層として、窒化ガリウム層の他に、窒化砒素ガリウム層や、窒化燐ガリウム層などの各種の半導体材料を用いる場合についても本発明を同様に適用することができる。さらに、窒化ガリウム・インジウム層の上に、昇温プロセスを伴う酸化膜や金属膜などを積層する場合についても、本発明を同様に適用することができる。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々に変形して実施することができる。

20 【0052】次に、本発明による第5の実施の形態について説明する。図10は、本発明の第5の実施の形態に係わる窒化ガリウム系半導体の積層構造を表す概略断面図である。同図においては、積層構造の一例として面発光型の発光素子を示した。すなわち、発光素子900は、サファイア基板901上に積層され、各層の膜厚と成長温度とはそれぞれ以下の通りである。

【0053】

※中へのインジウムの取り込みを促進するために、主キャリアガスとして窒素などの不活性ガスをを用いる必要がある。このように、従来は、活性層の成長後に成長温度とキャリアガスを変化させる必要があった。

【0056】本発明によれば、活性層903の上に窒化ガリウム・インジウム層904を積層することとしているので、成長温度やキャリアガスを切り替える必要がない。このために、活性層903とコンタクト/クラッド層904との界面形成が単純であり、急峻性と平坦性とに優れた界面を得ることができる。その結果として、発光素子の発光特性などの諸特性を飛躍的に向上させることができた。

【0057】本発明者の実験によれば、窒化ガリウムや窒化ガリウム・アルミニウムについてキャリアガスを窒素として成長を行った場合には、その表面モフォロジがフロスト状となり、結晶の品質が低下して、発光素子には適さなかった。これに対して、窒化ガリウム・インジウムについては、表面モフォロジが良好で結晶品質が高い結晶を得ることができた。

【0058】また、本発明においては、活性層903において生じた発光を窒化ガリウム・インジウム・クラッド層904を透過させて取り出す。従って、クラッド層904の透過率を上げるためにバンドギャップを活性層903のバンドギャップよりも大きくする必要があり、このために、クラッド層903のインジウム組成を小さくしなければならない。

【0059】ここで、インジウム組成と成長条件との関係について説明すると、成長温度が高いほど、インジウム組成は低下する傾向がある。また、成長速度が速いほど、インジウム組成は上昇する傾向がある。従って、成長速度を速く設定することにより、インジウム組成の低い結晶を、さらに高い成長温度で成長することができる。

【0060】従って、本発明においても、クラッド層904の成長条件として、成長速度を高く設定することにより、より高い温度で成長させることが可能となり、その結果として、結晶品質の良好なクラッド層904を成長することができる。場合に、クラッド層904の成長温度としては、上述したように1000℃で十分に良好な結果を得ることができる。従って、窒化ガリウムや窒化ガリウム・アルミニウムなどのように高温成長する必要がなく、活性層903の熱的な劣化を招くこともない。

【0061】さらに、本発明によれば、特別の処理を施すことなくアクセプタを活性化することができる。すなわち、MOCVD法により成長した窒化ガリウム系半導体のアクセプタとして用いられるマグネシウムや亜鉛は、キャリアガスや原料ガスに含まれる原子状水素によって不活性化されることが広く知られている。そして、このような不活性化されたマグネシウムなどのアクセプタを活性化するために、結晶に対して電子線照射や熱処理を行う必要がある。これは、例えば参考文献として挙げることのできる、H. Amano, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L2112、あるいは、S. Nakamura, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) pp. 1258などに開示されている。

【0062】しかし、このような電子線照射や熱処理などの処理は発光素子の製造工程を煩雑なものとする。さらに、電子線照射の場合には、高価な設備が必要となり製品のコストが上昇するという問題もある。

【0063】これに対して、本発明によれば、マグネシウムなどのアクセプタを含む結晶の成長に際してキャリアガスを窒素ガスとすることができる。従って、水素によるアクセプタの不活性化を低減することができる。その結果、前述したような煩雑な工程によりアクセプタを活性化させる必要がなくなる。

【0064】また、本発明によれば、p側の半導体と電極とのコンタクト抵抗を低減することができる。すなわ

ち、従来用いられているp型窒化ガリウムのコンタクト層は、そのバンドギャップが大きいために、金や金・亜鉛などの通常のp側電極の電子レベルと価電子帯とのエネルギー・ギャップも大きくなり、コンタクト抵抗が大きくなってしまふ。これに対して、本発明によれば、窒化ガリウムよりもバンドギャップの小さい窒化ガリウム・インジウム層904をコンタクト層として用いるために、そのエネルギー・ギャップが小さくなり、コンタクト抵抗を低減することができる。

10 【0065】なお、本発明は上述した例に限定されない。すなわち、図10においては、p型クラッド/コンタクト層904の材料として窒化ガリウム・インジウムを用いたが、その他にも、インジウムを含み活性層903の発光に対して透明になる材料であれば同様の効果を得ることができる。

20 【0066】さらに、p型クラッド/コンタクト層904は、p型のクラッド層と、p型のコンタクト層の2つの層から構成することもできる。このようにすれば、発光効率と電極のコンタクト特性をいずれも向上することができる。

【0067】また、p型クラッド層は、活性層903から遠ざかるにつれて屈折率が低下するように、複数の組成の異なる層を積層させた構成とすることもできる。このようにすれば、光とキャリアの閉じこめ効率をさらに向上させることもできる。

【0068】一方、p型クラッド/コンタクト層904の成長温度は、上述した1000℃以外の温度でも、活性層903の熱的な劣化を生じさせない温度であれば良い。

30 【0069】さらに、図10では、面発光型のLEDを例に挙げて説明したが、本発明は窒化ガリウム系半導体を用いた半導体レーザについても同様に適用することができる。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々に変形して実施することが可能である。

【0070】

【発明の効果】本発明は、以上説明したような形態で実施され、以下に説明する効果を奏する。

40 【0071】まず、本発明によれば、窒化ガリウム・インジウム層を含む積層構造を成長するに際して、窒化ガリウム・インジウム層の成長後に、被覆する上層の成長条件の最適な範囲を提供することにより、窒化ガリウム・インジウム層の熱的な劣化を抑制して、高品質な結晶の積層構造を成長することができる。

【0072】この結果として、窒化ガリウム系半導体を用いた半導体発光素子の発光効率などの諸特性を向上させ、安定化することができる。

【0073】また、本発明によれば、窒化ガリウム・インジウム層の上に、熱的な劣化が生じない条件下でギャップ層を成長することにより、その後さらに昇温しても窒化ガリウム・インジウム層の熱的な劣化が生じない



ようにすることができる。この結果として、いずれの層も高品質な結晶性を有する窒化ガリウム系半導体の積層構造を成長することができる。

【0074】また、本発明によれば、格子定数の相違に起因するミスフィット歪みを利用して、上述したような、窒化ガリウム・インジウム層の熱的な劣化をさらに効果的に抑制することができる。

【0075】さらに、本発明によれば、格子定数の相違に起因するミスフィット歪みをさらに積極的に利用することにより、従来成長が困難であった、ミシビリティ・ギャップの範囲内にある組成の混晶を成長することができるようになる。この結果として、窒化ガリウム系半導体の応用範囲を著しく拡大することができる。

【0076】また、本発明によれば、窒化ガリウム系半導体発光素子において、p型クラッド／コンタクト層の材料として窒化ガリウム・インジウムを用いることにより、活性層の熱的な劣化を防ぐことができ、さらに、急峻性と平坦性とが良好な界面を形成することができる。また、電極とのコンタクト抵抗を低減することが可能となり、半導体発光素子の発光効率などの諸特性を飛躍的に向上させることができる。

【0077】また、本発明によれば、アクセプタの不活性化が生じにくい。従って、電子線照射や熱処理などの特別な処理を施すことなく、活性なアクセプタを得ることができる。その結果、発光素子の製造工程を簡略化し、製造歩留まりを改善し、生産性を向上することができる。また、製造リード・タイムが短縮されるので、製造コストが低下する。

【0078】このように、本発明によれば、高性能で高信頼性を有する窒化ガリウム系半導体あるいは発光素子を簡単なプロセスにより高歩留まりで生産できるようになり、産業上のメリットは多大である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係わる窒化ガリウム系半導体発光素子の積層構造の概略断面図である。

【図2】図1の構造の成長に際して用いた成長温度プロフィールの一例を表す図である。

【図3】図1の構造の成長条件の最適範囲を表す関係図

である。

【図4】本発明の第2の実施の形態に係わる窒化ガリウム系半導体の積層構造の概略断面図である。

【図5】図4に示した構造を成長する際の成長温度のプロファイルの一例を表す図である。

【図6】本発明の第3の実施の形態に係わる窒化ガリウム系半導体の積層構造を表す概略断面図である。

【図7】図6に示した構造を成長する際の成長温度のプロファイルの一例を表す図である。

【図8】本発明の第4の実施の形態に係わる窒化ガリウム系半導体の積層構造を表す概略断面図である。

【図9】図8に示した積層構造を成長する際の温度プロフィールの一例を表す図である。

【図10】本発明の第5の実施の形態に係わる窒化ガリウム系半導体の積層構造を表す概略断面図である。

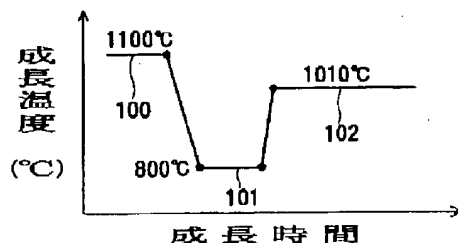
#### 【符号の説明】

- 100 窒化ガリウム
- 101 窒化ガリウム・インジウム
- 102 窒化ガリウム
- 400 窒化ガリウム
- 401 窒化ガリウム・インジウム
- 402 窒化ガリウム
- 403 窒化ガリウム
- 600 窒化ガリウム
- 601 窒化ガリウム・インジウム
- 602 窒化ガリウム・アルミニウム
- 603 窒化ガリウム
- 800 窒化ガリウム
- 801 窒化ガリウム・インジウム
- 802 窒化ガリウム・アルミニウム
- 803 窒化ガリウム
- 900 半導体発光層
- 901 基板
- 902 クラッド層
- 903 活性層
- 904 クラッド層
- 905、906 電極

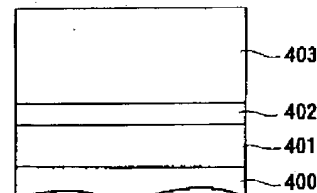
【図1】



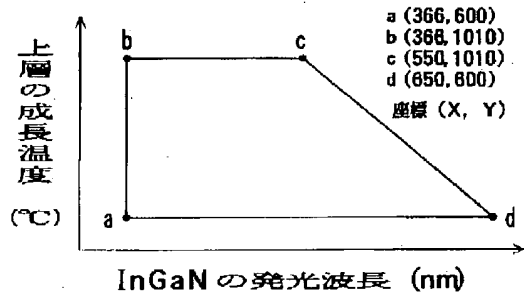
【図2】



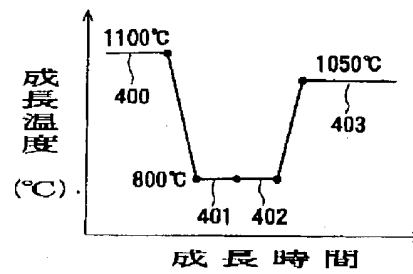
【図4】



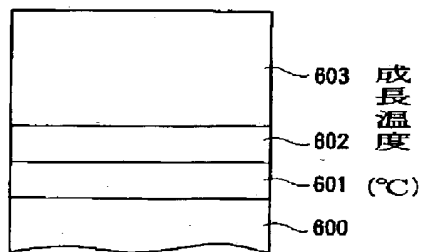
【図3】



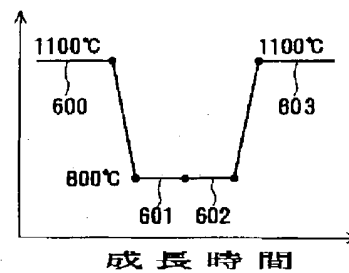
【図5】



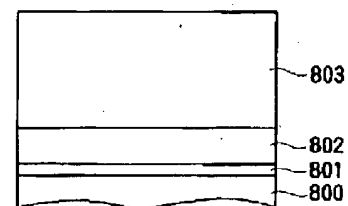
【図6】



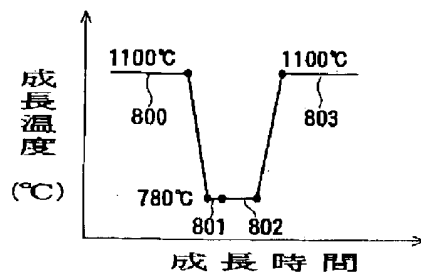
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

